ÜBER

HEXAMETAPHOSPHORSAURE SALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 19. JULI 1893.

VON

HUGO LÜDERT

AUS RIEPENBURG.

OPPONENTEN:

G. KUNZE, cand. phil.
W. KÄHLER, cand. theol.
H. WILMS, cand. med.

(Hamburg, Leopold Voss.)
1893.

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0167

Einleitung.

Die vielen Verschiedenheiten, welche sich in der Entstehungsweise und den Eigenschaften derjenigen Säuren zeigen, welche man alle als Phosphorsäuren bezeichnet, haben schon früh zu einer Scheidung der einzelnen Abarten in drei Klassen von Säuren geführt, denen man die Namen „gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure“ beigelegt hat. Als Erklärung für den Unterschied, welcher unter diesen drei Säuren besteht, führte GRAHAM[1] zuerst den Umstand an, dafs das Anhydrid der Phosphorsäure im stande sei, sich mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser zu verbinden und dementsprechend drei Reihen von Salzen zu bilden, da Salze nach der alten Auffassung Säurehydraten ähnliche Verbindungen sind, in welchen ein Äquivalent Hydratwasser ersetzt ist durch ein Äquivalent Metalloxyd. So entstand für diese drei Säurearten folgende Reihe:

$$\left.\begin{array}{lll} P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_2O_8 = 2H_3PO_4 & \text{Ortho-} & \\ P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 & \text{Pyro-} & \text{phosphorsäure.} \\ P_2O_5 + H_2O = H_2P_2O_6 = 2HPO_3 & \text{Meta-} & \end{array}\right\}$$

In dieser Erklärung sahen FLEITMANN und HENNEBERG[2] nur die Bestätigung einer Thatsache, vermochten jedoch eine Begründung für die Verschiedenheiten der einzelnen Phosphorsäuren in ihr nicht zu finden. Vielmehr gelangten sie zu dem Schlusse, die merkwürdige Erscheinung durch die Annahme einer „mehratomigen Phosphorsäure“ zu erklären und stellten der GRAHAMschen Reihe eine zweite gegenüber, in der sie als Ausgangspunkt für alle Säuren eine gleiche Menge Basis, und zwar eine solche von sechs Molekülen Wasser, annahmen:

I. $6H_2O + 2P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4H_3PO_4$.
II. $6H_2O + 3P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3H_4P_2O_7$.
III. $6H_2O + 4P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2H_6P_4O_{13}$.
IV. $6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$.
V. $6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12HPO_3$.

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 23. — [2] *Lieb. Ann.* **65**, 304.

Die Formel $6H_2O + 2P_2O_5$ würde die Zusammensetzung der Orthophosphorsäure, die Formel $6H_2O + 3P_2O_5$ diejenige der Pyrophosphorsäure und die Formel $6H_2O + 6P_2O_5$ endlich der der Metaphosphorsäure ausdrücken. Fleitmann und Henneberg versinnlichen sich den Übergang der einen Phosphorsäure in die andere durch eine Aneinanderlagerung der Atome, bezw. der Atomgruppen. So geht z. B. die gewöhnliche Phosphorsäure in die Pyro- und Metaphosphorsäure über, indem sich die Atomgruppe $(2P_2O_5)$ derselben mit 1, resp. $4P_2O_5$ zu einem Molekül vereint. In der That lassen sich diese letzteren aus den ersten durch Eintragung von wasserfreier Phosphorsäure in den betreffenden Verhältnissen erhalten. Was nun die in dieser Reihe neu auftretenden Glieder III und IV betrifft, so ist es Fleitmann und Henneberg gelungen, die Existenz derselben durch die Darstellung ihrer Salze zu beweisen und die etwaige Annahme, diese Salze könnten Doppelsalze oder Mischungen aus pyro- und metaphosphorsauren Salzen sein, aufser Zweifel zu stellen.[1] Auch die Behauptung Gerhardts,[2] diese Salze seien Pyrophosphate einer neuen Ordnung, wurde durch die Arbeiten von Uelsmann[3] widerlegt, welcher die Salze rein darstellte und analysierte. In neuerer Zeit sind ferner Salze von der Formel $M_6P_4O_{13}$ und $M_{12}P_{10}O_{31}$ von Kraut und Uelsmann dargestellt worden und mit dem Namen Tetra- und Dekaphosphorsäure belegt worden. Auch ich werde in dem experimentellen Teile dieser Arbeit auf Verbindungen der ersten Zusammensetzung zurückkommen.

Die Existenz dieser beiden Säuren, welche zuerst durch die Aufstellung der Fleitmannschen Reihe nur aus der Theorie abgeleitet wurde, ist also durch die Praxis bestätigt worden, und dieser neuen Kenntnis auf dem Gebiete der Phosphorsäure folgten bald andere. Aufser Fleitmann und Henneberg wandten sich schon früh auch andere Forscher diesem Kapitel zu, und je weiter die Wissenschaft vordrang, um so mehr häufte sich das Material und die Fülle neuer und interessanter Erscheinungen. Die gewöhnliche Phosphorsäure ist ihrer Zusammensetzung H_3PO_4 zufolge im stande, als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen zu bilden; die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ als zweibasische Säure bildet zwei solcher Reihen, und die Zahl der dadurch möglichen phosphorsauren Salze erreichte

---

[1] *Lieb. Ann.* **65**, S. 304. — [2] *Compt. rend. des travaux de chimie.* 1849. 12.
[3] *Lieb. Ann.* **118**, 99.

somit schon eine sehr hohe Zahl. Wenn demgegenüber die Metaphosphorsäure als einbasische Säure auf den ersten Blick als die einfachste von den dreien erschien, so ist gerade sie es, welche durch ihre höchst merkwürdigen Eigenschaften schon von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Sie ist nämlich im stande, eine sehr grofse Anzahl von Salzen zu bilden, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben, ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach aber grundverschieden sind. In allen diesen Salzen ist das Verhältnis von Base zu Säure 1 : 1, und in ihnen allen bringt die freie Säure Eiweifs zum Gerinnen, ein Beweis, dafs Metaphosphorsäure vorliegt zum Unterschiede von Ortho- und Pyrophosphorsäure, welche Eiweifs nicht koagulieren. Dabei zeigen sie aber in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, sowie in ihrer Entstehungsweise so abnorme Verschiedenheiten, dafs ihnen unmöglich dieselbe Säure zu Grunde liegen kann.

Das Verlangen, für dies verschiedene Verhalten der Metaphosphorsäure eine Erklärung zu finden, hat bald zu sehr eingehenden und wertvollen Arbeiten über diesen Gegenstand geführt, und es sind namentlich Thomas Graham,[1] Madrell[2] und Heinrich Rose,[3] sowie besonders Fleitmann und Henneberg,[4] welche Klarheit in diese Angelegenheit gebracht haben. Alle Genannten sind darin einig, den Grund für die Bildung von verschiedenen Modifikationen in dem Vorgange der Polymerie zu suchen, der ja auch schon bei der Cyansäure und anderen organischen Verbindungen zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen gedient hatte. Es war namentlich Fleitmann,[5] welcher aufser seinen im Verein mit Henneberg angestellten, verdienstvollen Untersuchungen über die Phosphorsäure im allgemeinen sich ganz besonders mit der Metaphosphorsäure beschäftigte und welcher alle bisher gemachten Erfahrungen zusammenfafste, indem er nach dem Vorgange der Einordnung der verschiedenen Phosphorsäuren in einem festen Rahmen nun auch für die Modifikationen der Metaphosphorsäure die folgende Reihe aufstellte:

$H_2O + P_2O_5 = H_2P_2O_6 = 2HPO_3$ = Monometaphosphorsäure
$2H_2O + 2P_2O_5 = H_4P_4O_{12} = 2H_2P_2O_6$ = Dimeta „
$3H_2O + 3P_2O_5 = H_6P_6O_{18} = 2H_3P_3O_9$ = Trimeta „
$4H_2O + 4P_2O_5 = H_8P_8O_{24} = 2H_4P_4O_{12}$ = Tetrameta „
$5H_2O + 5P_2O_5 = H_{10}P_{10}O_{30} = 2H_5P_5O_{15}$.
$6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 2H_6P_6O_{18}$ = Hexameta „

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 33. — [2] *Lieb. Ann.* **61**, 53. — [3] *Pogg. Ann.* **76**, 1.
[4] *Lieb. Ann.* **65**, 304. — [5] *Pogg. Ann.* **78**, 233 u. 338.

Indem sie von der Einheit ausgingen, nahmen sie die erste Modifikation als eine Verbindung von $1H_2O + 1P_2O_5 = H_2P_2O_6$ **$2HPO_3$** an. Zugleich mit der Aufstellung dieser Reihe führte Fleitmann eine neue Benennung der Säuren ein, indem er unter Zugrundelegung der gleichen Sättigungskapazität für alle den Namen Metaphosphorsäure auch für alle beibehielt, mit dem griechischen Zahlwort als Vorsilbe aber das entsprechende Vielfache der Säure bezeichnete.

Als Beweismittel für die Existenz dieser Säuren dienen, wie bereits erwähnt, die Arbeiten von Rose, Fleitmann und Madrell, und es seien nun einige Angaben über die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Salze der einzelnen Säuren und die daraus hervorgehenden Unterschiede erwähnt.

Schon Graham[1] hatte beobachtet, dafs bei dem allmähligen Erhitzen des Natriummonophosphates sich drei verschiedene Produkte bilden. Denselben Erfolg erzielt man nach Rose und Fleitmann und Henneberg durch Erhitzen desphosphorsauren Natrium-Ammoniums (Phosphorsalz). Zuerst werden beim Erwärmen desselben Ammoniak und Wasser frei, und es entsteht eine trockene, weifse Salzmasse von stark saurer Reaktion (saures Natriumpyrophosphat):

$$2\,\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{PO_4} = \begin{matrix}\mathrm{Na_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\mathrm{P_2O_7} + 2\,\mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

Dann entweicht bei weiterem Erhitzen alles Wasser, und die saure Reaktion verschwindet. Wenn man in diesem Zustande die Schmelze mit Wasser auslaugt, so bleibt ein Teil derselben ungelöst — die erste oder unlösliche Abart —, während der Rest in Lösung geht — die zweite oder lösliche Abart. Läfst man jedoch die Hitze ohne Unterbrechung einwirken, bis das vollständig geschmolzene Salz eine klare, durchsichtige Masse bildet, und kühlt diese schnell mit kaltem Wasser ab, so erhält man die dritte oder glasige Abart, welche nach ihrem ersten Beobachter allgemein den Namen Graham-sches Salz erhalten hat. Der letzte Vorgang läfst sich, wenn man vom Krystallwasser absieht, durch folgende Formel ausdrücken:

$$\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\mathrm{PO_4} = \mathrm{NaPO_3} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}.$$

[1] *Pogg. Ann.* 32. 56.

Es ist also metaphosphorsaures Natrium entstanden, und wie diese Abart, so enthalten auch die lösliche und die unlösliche Abart eine besondere Modifikation der Metaphosphorsäure.

Betrachten wir zunächst die unlösliche Abart, so finden wir in ihr diejenige Säure, welche den ersten Platz in der FLEITMANNschen Reihe einnimmt, die Monometaphosphorsäure. Löst man nämlich das Salz, welches durch Schmelzen von Phosphorsalz in der eben beschriebenen Weise erhalten wird, in Essigsäure und fügt eine Lösung von Silbernitrat hinzu, so erhält man das Silbersalz der Monometaphosphorsäure.[1] Auf andere Weise entstehen ihre Alkalisalze nach FLEITMANN,[2] wenn die entsprechenden Basen mit Phosphorsäure in gleichen Äquivalenten geglüht werden. Wenn auch der endgültige Beweis dafür, daſs diese Verbindungen dem ersten Gliede der FLEITMANNschen Reihe angehören, durch Übertragung ihrer Säure auf andere Basen noch fehlt, so lassen doch die gleichen physikalischen Eigenschaften derselben mit ziemlicher Sicherheit darauf schlieſsen, daſs sie derselben Verbindungsklasse angehören. FLEITMANN[3] versuchte vergebens, aus ihren Alkalisalzen Doppelsalze darzustellen, und schloſs aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden, auf die einfachst mögliche Zusammensetzung HPO_3; er gab der Säure daher den Namen Monometaphosphorsäure, der ihr auch aller Wahrscheinlichkeit nach zuzukommen scheint. Ihre Konstitutionsformel wäre $P\begin{cases} OH \\ O \\ O \end{cases}$.

Salze der Dimetaphosphorsäure wurden zuerst von MADRELL,[4] und zwar durch Erhitzen und Abdampfen von überschüssiger Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze auf ca. 316°, dargestellt. Da sich aber die so gebildeten dimetaphosphorsauren Salze im Überschuſs der Phosphorsäure zum Teil wieder auflösten, so modifizierte FLEITMANN[5] dies Verfahren dahin, daſs er auf 5 Mol. Phosphorsäure 4 Metallatome der betreffenden Basis anwandte und eine Temperatur von 350° nicht überschritt. Nach einer neuen Arbeit von GLATZEL[6] ist es noch vorteilhafter, nur einen geringen Überschuſs von Phosphorsäure (ca. 1% mehr als die berechnete Menge) anzuwenden, da dann die Temperatur unbeschadet

---

[1] *Lieb. Ann.* **61**, 53. — [2] *Pogg. Ann.* **78**, 360 u. 362.
[3] *Pogg. Ann.* **78**, 360. — [4] *Lieb. Ann.* **61**, 53.
[5] *Pogg. Ann.* **78**, 233 u. 338.
[6] Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL. Würzburg 1880.

der guten Ausbeute auf 400° steigen kann. Die auf diese Weise erzielten Salze bilden amorphe Pulver, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und nur von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen werden. Um aus diesen unlöslichen Salzen zunächst lösliche und dann Doppelsalze darstellen zu können, erhielt Fleitmann nach vergeblichen Versuchen, die Säure aus ihnen durch Schwefelwasserstoff frei zu machen, lösliche Alkalisalze durch Zersetzung mit Schwefelalkalien, und aus diesen entstanden durch Umsetzung mit Metalloxyden die betreffenden Metallsalze. Diese Salze zeigten zum Unterschied von den früheren pulverigen und wasserfreien Salzen krystallinische Beschaffenheit und waren wasserhaltig. Man könnte nun annehmen, dafs bei der Zersetzung mit Schwefelalkalien eine Veränderung der Säure der betreffenden Metaphosphate stattgefunden hätte. Dafs dies jedoch nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dafs die wasserhaltigen Salze durch gelindes Glühen wieder in dieselben wasserfreien übergeführt wurden. Bei der Darstellung von Doppelsalzen aus den löslichen, wasserhaltigen Salzen fand Fleitmann, dafs sich immer nur ein Äquivalent einer Basis mit einem Äquivalent einer anderen vereinigt, und wies somit nach, dafs der Säure die Molekularformel $H_2P_2O_6$ zukäme und dafs sie mit Recht den Namen Dimetaphosphorsäure verdiene. Seine Annahme jedoch, dafs die Bildung ihrer Salze stets an die Gegenwart bestimmter Metalloxyde, nämlich derjenigen von Cu, Zn und Mn geknüpft sei, wurde durch die Arbeit Glatzels entkräftet, welcher zeigte, dafs fast alle Metalloxyde unter den erforderlichen Bedingungen Dimetaphospate liefern. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen des Phosphorsäureanhydrids ab, indem ein Sauerstoff durch zwei Hydroxyle ersetzt wird:

$$P_2O_5 = PO_2 - O - PO_2$$
$$PO_2 - O - PO < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \mathbf{H_2P_2O_6}.$$

Die dritte Modifikation der Metaphosphorsäure, die Trimetaphosphorsäure, findet sich in dem durch Schmelzen von Phosphorsalz erhaltenen Salze, das oben als zweite oder lösliche Abart bezeichnet wurde. Unterbricht man nämlich das Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums in dem Augenblicke, wo die saure Reaktion aufhört, und läfst die Lösung des auf diese Weise gewonnenen Salzes verdunsten, so scheiden sich Krystalle aus, welche aus trimetaphosphorsaurem Natrium bestehen. Durch Umsetzung

dieses Salzes mit Metallsalzen stellten Fleitmann und Henneberg[1] eine ganze Reihe von löslichen, krystallisierten Salzen dar, welche sich in ihren Krystallformen wesentlich von denen der dimetaphosphorsauren Salze unterschieden. Die Zahl der Trimetaphosphate wurde später noch von Lindbom[2] erweitert.

Eine zweite Entstehungsweise dieser Salze wurde ebenfalls von Fleitmann und Henneberg aufgefunden. Sie erhitzten Phosphorsalz bis zum vollständigen Schmelzen und liefsen die Schmelze möglichst langsam abkühlen. Nach dem Erkalten laugten sie dieselbe mit warmem Wasser aus; nach einigem Stehen bilden sich in der Flüssigkeit zwei Schichten, nämlich ein gröfserer gelöster Teil, aus dem sich schöne Krystalle von trimetaphosphorsaurem Natrium abschieden, und ein ungelöster Teil; dieser ging erst bei einem grofsen Überschufs von Wasser in Lösung, und bestand nach ihrer Ansicht aus unverändertem metaphosphorsauren Natrium.

Die Säure läfst sich aus den trimetaphosphorsauren Salzen des Silbers und Bleis durch Schwefelwasserstoff frei machen und zeigt die Eigenschaften der Metaphosphorsäure, indem sie Eiweifs gerinnen macht. Auch aus den anderen Salzen wird sie durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und giebt dieselbe Reaktion. Lösliche Doppelsalze bildet das Natriumsalz mit Lösungen von Ba-, Ca- und Sr-Salzen, und zwar kommen auf ein Molekül Na_2O zwei Moleküle BaO, bezw. CaO und SrO, ein Umstand, der die dreibasische Natur der Trimetaphosphorsäure zur Genüge beweist. Sie verdient also mit Recht die Formel $H_3P_3O_9$ und ihren Namen. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen der Dimetaphosphorsäure ab, indem in dieser Formel die einwertige Gruppe $PO(OH)_2$ an Stelle eines Hydroxylwasserstoffs tritt:

$$PO_2 - O - PO < {OH \atop OH} = \text{Dimetaphosphorsäure}$$

$$PO_2 - O - PO < {OH \atop O}\left(PO < {OH \atop OH}\right) = \mathbf{H_3P_3O_9}.$$

Ähnlich der Darstellung des Dimetaphosphate erzeugte Fleitmann[3] zuerst das Bleisalz der Tetrametaphosphorsäure durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd mit einem Überschufs von Phosphorsäure. Zum Unterschied von den erstgenannten Salzen schied sich hier der gröfste Teil nicht schon beim Erhitzen krystallinisch aus, sondern es entstand eine klar geschmolzene Masse, aus

[1] *Lieb. Ann.* **65**, 304. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 122.
[3] *Pogg. Ann.* **78**, 338.

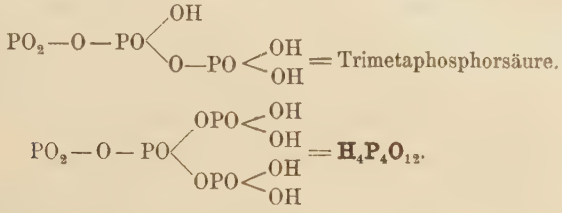
der sich beim langsamen Erkalten grofse prismatische Krystalle abschieden. Glatzel,[1] welcher später diese Darstellung, wie die der Dimetaphosphate wiederholte, schlägt vor, keinen zu grofsen Überschufs an Phosphorsäure anzuwenden, sondern wiederum nur etwa 1% über die berechnete Menge, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, dafs die Metaphosphate schmelzen, und schliefslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Es gelang Fleitmann nur, von dieser Modifikation die Salze von Pb, Bi und Cd darzustellen, und seine Versuche, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien die Säure frei zu machen, hatten keinen vollständigen Erfolg. Dagegen erhielt er ein Doppelsalz durch Zusammenschmelzen von Natrium- und Kupferdimetaphosphat, das zwar die prozentische Zusammensetzung eines Doppelsalzes der Dimetaphosphorsäure zeigte, aber in seinem physikalischen Verhalten vollkommen den von ihm erhaltenen anderen Salzen dieser neuen Modifikation glich. Aus seinen Erfahrungen, die er bei der Bearbeitung der Dimetaphosphate gemacht hatte, konnte er annehmen, hier keine Verbindung dieser Klasse vor sich zu haben. Er zog daher auch zuversichtlich den Schlufs, dafs er es hier mit einer polymeren Modifikation der Dimetaphosphorsäure zu thun habe, und nannte seine neue Säure Tetrametaphosphorsäure.

Seine Annahme wurde später durch die eingehende Arbeit Glatzels[2] bestätigt. Demselben gelang es nämlich, bei Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln, erstens eine ganze Reihe tetrametaphosphorsaurer Salze darzustellen. Dadurch brachte er, wie schon bei den Dimetaphosphaten, die Behauptung Fleitmanns zu Fall, dafs die Bildung polymerer Metaphosphate nur bei Gegenwart bestimmter Metalloxyde möglich sei. Ferner erreichte er durch Behandeln seiner Salze mit viel Wasser und tagelangem Digerieren mit Schwefelalkalien die vollkommene Scheidung der Säure aus den unlöslichen Verbindungen und somit eine Darstellung löslicher Salze. Die so erhaltenen wasserhaltigen Salze zeigten zwar nur kleine Krystalle, die Säure in ihnen hatte sich jedoch durch die Umsetzung nicht verändert, denn sie liefsen sich nach der Vertreibung des Wassers durch gelindes Erhitzen oder durch Schmelzen und langsames Abkühlen wieder in die ursprüngliche krystallinische Form überführen, ein Beweis für die relativ grofse Beständigkeit dieser

[1] Inaug.-Dissert. von Alwin Glatzel. Würzburg 1880.
[2] Inaug.-Dissert. von Alw. Glatzel. Würzburg 1880.

Säuren, die sich ja auch schon bei den Dimetaphosphaten zeigte. Durch Darstellung der Alkalidoppelsalze bewies endlich Glatzel zur Genüge die volle Berechtigung der Formel $H_4P_4O_{12}$ und des Namens Tetrametaphosphorsäure für diese neue Modifikation.

Ihre Konstitutionsformel leitet sich von derjenigen der Trimetaphosphorsäure ab, indem wieder ein Hydroxylwasserstoff durch die einwertige Gruppe $PO(OH)_2$ ersetzt wird:



Dem fünften Gliede in der Reihe der Metaphosphorsäuren würde theoretisch die Formel $H_5P_5O_{15}$ und der Name Pentametaphosphorsäure zukommen. Über ihre Existenzfähigkeit ist jedoch noch nichts bekannt, und Salze ihrer Zusammensetzung sind noch nicht dargestellt worden.

Wenn man also von diesem nur in der Theorie möglichen Zwischengliede absieht, so ist das Endglied der Fleitmannschen Reihe die Hexametaphosphorsäure diejenige, welche schon in ihrem Natriumsalz am längsten bekannt ist, aber deren Kenntnis wohl noch am wenigsten aufgeklärt ist. Ihr Natriumsalz bildet nämlich die schon mehrfach erwähnte dritte oder glasige Abart, die zuerst von Graham[1] erhalten wurde, als er NaH_2PO_4 erhitzte, bis es eine klar geschmolzene Masse bildete, und es erhielt nach ihm, wie schon erwähnt, den Namen Grahamsches Salz. Auch berichtet er von einem Ba-, Ag- und Ca-Salz, die er aus der Lösung des Natriumsalzes durch Umsetzung mit den betreffenden Salzen erhalten hatte, ohne jedoch durch Analysen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Salze und die Natur ihrer Säure einzugehen. Später macht Rose[2] ebenfalls von einer gröfseren Reihe von Niederschlägen Mitteilung, die er aus der Lösung des Grahamschen Salzes mit Lösungen verschiedener Metallsalze erhalten, bleibt aber auch weitere Untersuchungen über ihre Zusammensetzung und die Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen schuldig. Er untersuchte nur das Silbersalz und fand eine Zusammensetzung, die gar nicht

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 64. — [2] *Pogg. Ann.* **76**, 2.

derjenigen eines Metaphosphates entsprach. Ähnliche Fehlresultate, die ich später bei der Untersuchung des Silbersalzes erhielt, lassen darauf schliefsen, dafs sich das betreffende Salz durch Mangel an Vorsichtsmafsregeln zum Teil zersetzt hatte. Seine Ansicht über diese Klasse von Verbindungen fafst er am Schlusse seiner Betrachtungen in folgenden Worten zusammen:[1]

„Ob die anderen Salze von ölartiger Beschaffenheit, welche die Auflösung des Grahamschen Salzes mit anderen neutralen Salzen bildet, eine dem Silberoxydsalz analoge Zusammensetzung haben, wie man aus dem Umstande vermuten kann, dafs die vorher neutralen Flüssigkeiten eine saure Reaktion annehmen, verdient wohl untersucht zu werden."

Fleitmann, welcher sich nach Roses Bericht auch mit dem Silbersalze beschäftigte und durch die Analyse seine Zusammensetzung mit der eines Metaphosphates übereinstimmend fand, erwähnt in seinem Berichte das Salz nicht, sondern äufsert sich über die Hexametaphosphate in folgender Weise:[2]

„Die Hexametaphosphorsäure bildet sich beim Glühen von Phosphorsäurehydrat, beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes und durch Einwirkung des mit dem Natron isomorphen Silberoxyds."

Somit ist also die Kenntnis der hexametaphosphorsauren Salze mit Ausnahme des schon untersuchten Silbersalzes noch eine sehr geringe, und es schien deshalb ein Versuch, die Salzreihe dieser Modifikation weiter auszubauen und eine eingehende Untersuchung dieser Verbindungen sehr wünschenswert und auch nicht ganz aussichtslos, da die ganze Reihe von Niederschlägen, welche Rose erhalten hatte, noch der näheren Untersuchung harrte. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde nachstehende Arbeit unternommen, und ich werde nach einigen Bemerkungen, welche auf das Natriumsalz und die allgemeine Darstellungsweise und die Eigenschaften aller Salze dieser Säure Bezug haben, zu der Darstellung und Untersuchung der einzelnen Salze übergehen.

---

[1] *Pogg. Ann.* **76**, 7. — [2] *Pogg. Ann.* **78**, 363.

Experimenteller Teil.

Nach den Vorschlägen von Graham und Rose gewann ich das hexametaphosphorsaure Natrium, welches ich als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Hexametaphosphate benutzte, durch Schmelzen von Phosphorsalz. Dasselbe geht, wenn man es im Platintiegel schmilzt, ungefähr bei starker Rotglut des letzteren, in eine klare, farblose und zähflüssige Masse über, die bei schnellem Abkühlen des Tiegels in kaltem Wasser zu einem amorphen durchsichtigen Glase erstarrt. Nach der Gleichung

$$\begin{pmatrix} Na \\ NH_4 \\ H \end{pmatrix} PO_4 + 4H_2O = NaPO_3 + NH_3 + 5H_2O$$

betrüge der Glühverlust des Phosphorsalzes beim Übergang in Metaphosphat 51.19%. Drei Proben des gewöhnlichen käuflichen Phophorsalzes lieferten beim Schmelzen folgenden Glühverlust:

			Verlust,	in %	ber.
1.	6.8810 g	Phosphorsalz	3.4084 g	49.53	51.19.
2.	1.4805 „	„	0.7449 „	50.32	
3.	1.1368 „	„	0.5718 „	50.21	

Ebenso wurde der Gehalt an Phosphorsäure in zwei Proben des Metaphosphates zu hoch gefunden, und erst ein umkrystallisiertes Phosphorsalz lieferte einen Glühverlust von 51.15% (gegen 51.19) und einen Gehalt an Phosphorsäure von 33.22% (gegen 33.97). Aus diesen Versuchen geht schon hervor, dafs das gewöhnliche käufliche Phosphorsalz nicht ohne weiteres als Ausgangsmaterial zur Darstellung hexametaphosphorsaurer Salze zu verwenden ist; aber auch die von dem umkrystallisierten Salz aus dargestellten Präparate zeigten später oft eine schwankende Zusammensetzung. Es ist daher wohl anzunehmen, dafs das Phosphorsalz beim Übergange in Metaphosphat auch bei langem Erhitzen und bei hoher Temperatur leicht Spuren von Ammoniak zurückhält, ein Umstand, welcher eine Reindarstellung hexametaphosphorsaurer Salze unmöglich macht. Aus diesem Grunde erschien ein anderer Weg, das Natriumhexametaphosphat aus ammoniakfreien Verbindungen darzustellen, sehr erwünscht, und diese Möglichkeit bot sich von dem sauren

pyrophosphorsauren Natrium aus, da sich dies Salz nach dem Vorschlage v. KNORRES[1] bequem und schnell herstellen läfst. Man erhält dasselbe auf folgende Weise: Eine gesättigte, heifse Lösung von Natriumpyrophosphat wird mit Tropäolin angefärbt und so lange mit Salpetersäure versetzt, bis die neutrale Reaktion eben deutlich auftritt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne grofse Krystalle von $\left.\begin{matrix}Na_2\\H_2\end{matrix}\right\}P_2O_7 + 6H_2O$ aus, die bei richtiger Darstellungsart vollkommen rein sind. Der aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen erhaltene zweite Anschufs liefert auch in der Regel reines Salz; sollte dasselbe jedoch Spuren von Salpetersäure enthalten, so mufs es noch einmal umkrystallisiert werden, denn die geringste Verunreinigung von Salpetersäure liefert ein unreines Metaphosphat. Dasselbe wird aus obiger Verbindung ebenso wie beim Phosphorsalz durch Schmelzen bis zum Flüssigwerden und schnelle Abkühlung erhalten, und bei diesem Präparate lieferten die Bestimmung von Glühverlust und Phosphorsäuregehalt stets befriedigende Resultate. Der Übergang von Pyro- in Metaphosphat vollzieht sich nach folgender Gleichung

$$\left.\begin{matrix}Na_2\\H_2\end{matrix}\right\}P_2O_7 + 6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O.$$

Zum Schmelzen des Salzes bedient man sich am zweckmäfsigsten eines Platintiegels und erhitzt zuerst bei gelinder Temperatur, die allmählich bis zur starken Rotglut gesteigert wird. Einige Schwierigkeiten bietet das schnelle Abkühlen der geschmolzenen Masse, denn Ausgiefsen in kaltes Wasser gelingt nur zum Teil, da dieselbe zu schnell erstarrt; andererseits greift ein äufseres Abschrecken des Tiegels in kaltem Wasser diesen mit der Zeit an und macht ihn brüchig.

Das auf diese Weise gewonnene hexametaphosphorsaure Natrium bildet ein amorphes, durchsichtiges und farbloses Glas, das an der Luft zerfliefst, dagegen, bei Luftabschlufs aufbewahrt, lange Zeit unverändert bleibt. In Wasser von 30—50° ist es ziemlich leicht, in kaltem Wasser langsam löslich, doch vermag man bei längerem Stehenlassen auch so eine gesättigte Lösung herzustellen. Meine ersten Versuche, die Auflösung in Wasser von ca. 40° vorzunehmen, lieferten oft Salze, welche nicht mehr genau der Zusammensetzung von Metaphosphaten entsprachen, während ich bei Anwendung von

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **21** [1892].

Wasser von Zimmertemperatur bessere Erfolge erzielte. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dafs die Hexametaphosphorsäure nur eine relativ geringe Beständigkeit besitzt, und dafs sie in der Wärme leicht zum Teil in Pyro- und Tetraphosphorsäure übergeht, ein Umstand, auf den ich noch näher bei der Beschreibung der einzelnen Salze eingehen werde. Die einmal in richtiger Weise gewonnene Lösung des Natriumsalzes ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur von grofser Beständigkeit und zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung. Die Lösung reagiert neutral und giebt auf Zusatz von Alkohol eine starke milchige Trübung, aus der sich nach tagelangem Stehen das Natriumsalz als eine weifse ölartige Masse zu Boden setzt. Läfst man diese in feuchtem Zustande noch undurchsichtige und klebrige Substanz auf einem Uhrglase trocknen, so bildet sie eine zähe Masse, die schliefslich zu einem spröden, durchsichtigen und farblosen Glase erhärtet, das mit dem ursprünglichen in Wasser gelösten Salze identisch ist.

Diese Fähigkeit, Salze zu bilden, welche in feuchtem Zustande die Konsistenz eines zähen, dickflüssigen und klebrigen Öls haben und beim Trocknen zu einem durchsichtigen Glase erstarren, ist eine der charakteristischsten Eigenschaften der Hexametaphosphorsäure, wenngleich auch nicht alle ihre Salze diese Eigentümlichkeit zeigen. Es befinden sich nämlich unter den von mir dargestellten Salzen auch solche, welche in Form flockiger Niederschläge ausfallen und welche nach dem Trocknen amorphe Pulver bilden. Diese Verschiedenheit unter Salzen derselben Säure scheint in Zusammenhang zu stehen mit ihrer Wasserlöslichkeit, denn während die Verbindungen der zuletzt erwähnten Art auch in frisch gefälltem Zustande in Wasser so gut wie unlöslich sind, zeigen einige der ölartigen Salze einen so hohen Grad von Löslichkeit, dafs ihre Darstellung überhaupt nur mit der gröfsten Vorsicht zu erzielen ist. Alle Versuche, Salze dieser Modifikation in krystallinischer Form zu erhalten, blieben ohne jeglichen Erfolg.

Allen von mir dargestellten Salzen der Hexametaphosphorsäure kommt die Eigenschaft zu, dafs sie, frisch gefällt, in einem Überschufs von hexametaphosphorsaurem Natrium löslich sind. Aus diesem Verhalten geht deutlich hervor, dafs eine Bildung von Doppelsalz vor sich geht, eine Erscheinung, die nicht überraschen kann, da sie sich auch mit Ausnahme der Monometaphosphorsäure bei den anderen Modifikationen, wie bereits erwähnt, vorfindet. Leider mufste ich aus Mangel an Zeit auf die Untersuchung dieser Doppelsalze ver-

zichten und mich damit begnügen, auf die Arbeiten von Fleitmann[1] hinzuweisen. Derselbe stellte das Natrium-Ammonium-Doppelsalz dar, und wenn auch das Verhältnis von $Na : NH_4$ nicht immer genau 1 : 5 betrug, so näherten sich die gefundenen Zahlen doch meistens diesem Werte, und dasselbe Verhältnis zeigte sich auch annähernd in dem von ihm dargestellten Calcium-Ammonium-Doppelsalze.

Er fafste aus diesem Grunde die diesen Salzen angehörende Säure als ein Sechsfaches der Monometaphosphorsäure auf und gab ihr den Namen Hexametaphosphorsäure.

So wenig diese Annahme auch durch Fleitmanns Arbeiten als sicher und unumstöfslich bewiesen ist, so grofs ist doch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit derselben, und es lassen sich auch eine Reihe indirekter Beweise für sie anführen. So ist z. B. kein Grund vorhanden, höhere Polymere der Metaphosphorsäure als $H_6P_6O_{18}$ anzunehmen; von den sechs möglichen Modifikationen aber kann die fünfte hier nicht in Frage kommen, da Verbindungen ihrer Zusammensetzung bisher nicht bekannt sind; der ersten Modifikation können unsere Salze nicht angehören, da diese Säure keine Doppelsalze zu bilden vermag; die Salze der zweiten, dritten und vierten Modifikation aber sind durch ihre Krystallisationsfähigkeit und ihre Entstehungsweise von den hier behandelten unterschieden. Es bleibt für die Hexametaphosphorsäure also nur die sechste Modifikation und die Formel $H_6P_6O_{18}$ übrig.

Insoweit konnte ich mich also den Annahmen Fleitmanns anschliefsen, und es blieb mir die Aufgabe, zu beweisen, erstens, dafs diese neuen Salze Metaphosphate seien und, zweitens zu zeigen, dafs sie sich durch übereinstimmende chemische und physikalische Eigenschaften als zusammengehörige Verbindungen und Abkömmlinge derselben Säure charakterisieren. Diese Beweise glaube ich in hinreichender Weise geführt zu haben, denn, wie aus der Betrachtung der einzelnen Salze ersichtlich sein wird, beträgt in allen von mir dargestellten Salzen das Verhältnis von Säure zu Base 1 : 1, und die freie Säure in ihnen bringt Eiweifs zum Gerinnen.

Aufser diesen ihnen allen zukommenden chemischen Eigenschaften ist es von ihrem physikalischen Verhalten erstens ihre Unfähigkeit, in krystallinischer Form aufzutreten, welche sie indirekt von allen anderen Metaphosphaten unterscheidet. Die ganz eigen-

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 361.

artige Form dagegen, in der die meisten Hexametaphosphate auftreten, charakterisiert sie als selbständige und zusammengehörige Verbindungen. Es ist die schon erwähnte Eigentümlichkeit der meisten von mir dargestellten Salze, eine dickflüssige, ölartige Masse zu bilden, welche beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam zu einem spröden glasartigen Körper erstarrt. Andere Salze dagegen fallen in Gestalt flockiger, oft sehr voluminöser Niederschläge aus, aber ihre nahe Verwandtschaft mit den vorher erwähnten Salzen zeigt sich in folgender Weise: Proben beider Arten von Salzen bilden, wenn sie bei 100—150° getrocknet werden, Pulver, welche auch bei dieser Temperatur noch scheinbar Wasser zurückhalten; sie fühlen sich nämlich nach dem Trocknen noch feucht und klebrig an und ballen sich zu kleinen Klumpen zusammen. In besonders auffallender Weise läfst sich diese Erscheinung bei den ölartig ausfallenden Salzen, z. B. denen des Mangans, Kupfers, Eisenoxyduls und Quecksilberoxyds, beobachten, aber auch das Silbersalz und andere flockig ausfallende Salze zeigen diesen Zustand; wenn man nämlich frisch gefälltes, flockiges Silbersalz in heifses Wasser einträgt, so ballt sich dasselbe zusammen und bildet alsbald eine zähe, klebrige Masse, die sich in Fäden ziehen läfst. Ferner gehen beide Arten von Salzen beim Schmelzen in amorphe, durchsichtige, teils gefärbte, teils ungefärbte Gläser über. Es geht also aus diesen Beobachtungen hervor, dafs den beiden Arten von Salzen, so verschieden sie auch in ihrer äufseren Form erscheinen mögen, dieselbe Grundeigenschaft zukommt, welche den Hexametaphosphaten charakteristisch ist, nämlich die glasige Konsistenz der geschmolzenen Salze, welche Graham veranlafste, diese Säure die „glasige Modifikation“ zu nennen, und die zähe klebrige Konsistenz der frisch gefällten Salze, die ihnen von Rose die Bezeichnung „terpentinartige Salze“ eintrug.

Im engen Zusammenhang mit der eben beschriebenen Eigenschaft der Hexametaphosphate steht ihr Wassergehalt, und es bot aus diesem Grunde die Bestimmung desselben grofse Schwierigkeiten. Teils waren die Salze, wie schon oben erwähnt, selbst durch starkes Trocknen bei hohen Temperaturen, nie ganz trocken zu erhalten, teils waren sie wiederum so stark wasseranziehend, dafs sich schon beim Wägen grofse Fehlerquellen boten. Der Wassergehalt der einzelnen Salze, welcher durch Glühen derselben im Platintiegel bis zum Schmelzen bestimmt wurde, zeigte infolgedessen meist bedeutende Schwankungen. Ferner mufsten die Wasserbestimmungen

immer in besonderen Substanzmengen vorgenommen werden, weil die einmal geschmolzenen Salze selbst in konzentrierten Säuren sehr schwer löslich, oft unlöslich waren, und deshalb dieselbe Substanz zur weiteren Analyse nicht mehr verwandt werden konnte. Infolge dieser grofsen Fehlerquellen zeigten am Schlusse der Analysen die Summen der gefundenen Prozente meist Abweichungen von Hundert, und ich werde daher im folgenden ganz auf die Angaben des Wassergehaltes verzichten, zumal es sich ja namentlich darum handelt, zu zeigen, in welchem Verhältnis Säure und Base in den Salzen zusammentreten. Eine Lehre läfst sich jedoch mit Bestimmtheit aus den gemachten Beobachtungen ziehen, und diese betrifft das Verhältnis zwischen der Form und dem Wassergehalt der Salze. Während nämlich bei den flockig ausfallenden Salzen der Wassergehalt in den Grenzen von 5—9 % liegt, ist derselbe bei den ölartig ausfallenden ein wesentlich höherer und beträgt bei diesen 11—17 %.

Hexametaphosphorsaures Silberoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes benutzte ich, wie schon Rose und Fleitmann bei den ersten Präparaten, eine Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen hexametaphosphorsauren Natriums. Dasselbe wurde in Wasser von 40—50° gelöst und langsam unter Umrühren einer Lösung von Silbernitrat hinzugefügt, die etwa das Vierfache der berechneten Menge $AgNO_3$ enthielt. Es entstand sofort ein starker, flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren schnell zusammenballte und zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit klar wurde. Derselbe wurde schnell filtriert und nach einmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser zum Trocknen auf Porzellan gestrichen. Das Filtrat enthält noch bedeutende Mengen Silber, dagegen geringe Mengen Phosphorsäure und reagiert schwach sauer. Der so gewonnene Niederschlag schrumpfte bald ein und trocknete zu einem weichen, blendend weifsen amorphen Pulver, das zum Zwecke der Analyse im Trockenofen bei einer Temperatur von 60° getrocknet wurde; bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelbbraunen Glase; wird es schnell getrocknet, verliert es seine weifse Farbe und geht in ein bräunliches Pulver über. Das Salz ist in trockenem Zustande in verdünnten Säuren ziemlich leicht, dagegen in kaltem Wasser fast unlöslich; in frisch gefälltem Zustande aber ist es in Wasser auch leicht löslich, und der Niederschlag bildet sich somit nicht in verdünnten Lösungen. Zur Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und das Silber

als Chlorsilber bestimmt; die Phosphorsäure wurde hier, wie bei allen folgenden Analysen, durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Orthophosphorsäure übergeführt und mittelst Magnesiamixtur als Ammoniummagnesiaphosphat gefällt, durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solches gewogen:

I.	0.4423 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3293 g AgCl = 0.2657 g Ag_2O = 60.05 %	1.18
	0.2177 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1391 g P_2O_5 = 31.45 %	1.

	Berechnet für wasserfreies $Ag_6P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.
% Ag_2O	61.83	65.63
% P_2O_5	38.17	34.37

Der Gehalt an Silberoxyd stellt sich in diesem Salz wesentlich zu hoch, und ich führe diese Analyse nur an, um den störenden Einfluſs eines nicht reinen Ausgangsmaterials zu zeigen. Die weiteren Präparate wurden deshalb aus dem oben beschriebenen sauren pyrophosphorsauren Natrium hergestellt, und die so gewonnenen Salze zeigten in ihrem äuſseren Verhalten dieselben oben näher geschilderten Eigenschaften. Leitet man in das frisch gefällte, in Wasser suspendierte Salz Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefelsilber aus, und die im Filtrat befindliche freie Hexametaphosphorsäure bringt Eiweifs zum Gerinnen. Ein weiterer Grund für den vorhin zu hoch gefundenen Silbergehalt konnte an einer Verunreinigung des Salzes durch überschüssiges Silbernitrat liegen, die sich durch nicht genügendes Auswaschen erklären lieſse. Deshalb verlängerte ich bei den Präparaten, deren Analysen nun folgen werden, das Auswaschen mit kaltem Wasser von einem zum anderen immer mehr und gelangte so zu Resultaten, die sich dem richtigen Werte immer mehr näherten:

II.	0.7084 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3734 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2386 g P_2O_5 = 33.68 %	1.
	0.5258 g AgCl = 0.4243 g Ag_2O = 59.81 %	1.09
III.	0.4171 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2250 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1437 g P_2O_5 = 34.47 %	1.
	0.5276 g Substanz ergaben:	
	0.3875 g AgCl = 0.3347 g Ag_2O = 59.29 %	1.05
IV.	0.9146 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4825 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3083 g P_2O_5 = 33.71 %	1.
	0.6436 g AgCl = 0.5194 g Ag_2O = 56.78 %	1.04

	Berechnet für wasserfreies $Ag_6P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:		
		II.	II.	IV.
% P_2O_5	38.17	36.03	36.77	37.25
% Ag_2O	61.83	63.97	63.23	62.75

Der jetzt noch zu hoch gefundene Gehalt an Base läfst sich vollkommen durch die Anwesenheit überschüssigen Silbersalzes erklären, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser bei allen flockig ausfallenden Salzen nie ganz zu vermeiden war; warmes Wasser anzuwenden, ist wegen der geringen Beständigkeit der Salze in der Wärme nicht statthaft. Im übrigen liefern die letzten Zahlen deutlich den Beweis, dafs in dem Silbersalz Säure mit Base in dem Verhältnis 1 : 1 verbunden ist, und dafs auch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser keine Veränderung hervorbringt; dagegen bewirkt Behandlung mit warmem Wasser und Kochen eine Zersetzung wahrscheinlich zu Pyro- und Tetraphosphorsäure, und die freie Säure zeigt nicht mehr die Reaktion der Metaphosphorsäure. Eine derartige Behandlung wird wohl dem von Rose untersuchten Silbersalze zu teil geworden sein, denn die Analyse zeigte die Zusammensetzung des tetraphosphorsauren Silbers $Ag_6P_4O_{13}$.

Hexametaphosphorsaures Bleioxyd.

Auch bei der Darstellung dieses Salzes ging ich zuerst vom Phosphorsalz aus und erhielt, entsprechend den Erscheinungen beim Silbersalz, auch hier Präparate von einer Zusammensetzung, die sich von der eines Metaphosphates ziemlich weit entfernten und sich schon mehr derjenigen eines Salzes der Tetraphosphorsäure näherten. Es sei mir gestattet, auch diese Fehlresultate hier anzuführen, um zu zeigen, wie leicht die Hexametaphosphorsäure bei ungeeigneter Behandlung teilweise oder ganz in Tetra- und schliefslich in Pyrophosphorsäure übergeht.

Präparate I—III wurden gewonnen durch langsames Hinzufügen einer Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium (erhalten aus Phosphorsalz) zu einer solchen von überschüssigem Bleiacetat. Der sofort auftretende voluminöse Niederschlag wurde wieder nach einmaligem Auswaschen filtriert und auf Porzellan, nachher im Trockenofen bei 100° getrocknet. Das Salz wurde zur Analyse in Salpetersäure gelöst, das Blei als Bleisulfat und die Phosphorsäure nach der bei Silbersalz angegebenen Methode bestimmt:

I.	1.1532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.5156 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3294 g P_2O_5 = 28.65 %	1.
	1.0327 g $PbSO_4$ = 0.7590 g PbO = 65.82 %	1.48

II.	1.0406 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4740 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3033 g P_2O_5 = 29.15 %	1.
	0.8534 g $PbSO_4$ = 0.6272 g PbO = 60.27 %	1.32
III.	0.5466 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2679 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1711 g P_2O_5 = 31.32 %	1.
	0.4670 g $PbSO_4$ = 0.3432 g PbO = 62.79 %	1.28

	%	
Berechnet für wasserfreies $Pb_3P_6O_{18}$	39.01 — P_2O_5 — 29.90	Berechnet für wasserfreies $Pb_3P_4O_{13}$
	60.99 — PbO — 70.10	

Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet

	I.	II.	III.
% P_2O_5	30.26	32.60	33.28
% PbO	69.74	67.40	66.72

Diese Zahlen beweisen, dafs sich die so dargestellten Salze mehr der Zusammensetzung tetraphosphorsaurer Salze nähern, denn diese Säure hat die Formel $Pb_3P_4O_{13} = 2P_2O_5 + 3PbO$; die Phosphorsäure steht also in ihr zu Bleioxyd im Verhältnis 2 : 3 = 1 : 1.5, und die gefundenen Werte 1 : 1.28, 1 : 1.32 und 1 : 1.48 liegen diesem Verhältnisse näher, als dem von 1 : 1.

Dieses Ergebnis lehrt also von neuem, wie leicht Metaphosphate schon bei der Darstellung aus unreinem Ausgangsmaterial in Tetraphosphate übergehen. Um aber auch der Vollständigkeit halber die Leichtigkeit des Überganges in Pyrophosphat zu zeigen, kochte ich frisch gefälltes, auf obige Weise dargestelltes Salz einige Zeit in Wasser und unterzog es nach dem Trocknen der Analyse:

IV.	0.4212 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1533 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0979 g P_2O_5 = 23.25 %	1.
	0.9001 g Substanz ergaben:	
	0.8877 g $PbSO_4$ = 0.6524 g PbO = 72.49 %	2.

Die Analyse gab ganz scharf die Zahlen für das Verhältnis 1 : 2 zwischen Säure und Base, ein Beweis dafür, dafs die vollkommene Umwandlung in Pyrophosphat stattgefunden hatte.

Der Übergang von Hexametaphosphorsäure in Tetra-, Pyro- und Dekaphosphorsäure läfst sich durch folgende Vorgänge erklären:

$$H_6P_6O_{18} - P_2O_5 = H_6P_4O_{13}$$

Hexametaphosphorsäure — Tetraphosphorsäure

$$4H_6P_6O_{18} = H_{24}P_{24}O_{72} - 6P_2O_5 = H_{24}P_{12}O_{42} = 6H_4P_2O_7$$

Hexametaphosphorsäure — Pyrophosphorsäure

$$2H_6P_6O_{18} = H_{12}P_{12}O_{36} - P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$$

Hexametaphosphorsäure — Dekaphosphorsäure.

Zur Reindarstellung des Bleihexametaphosphates benutzte ich eine überschüssige Lösung von Bleinitrat, um etwaige Bildungen

von basischen Verbindungen zu vermeiden, und versetzte diese mit derselben aus saurem pyrophosphorsauren Natrium gewonnenen Lösung des Natriumhexametaphosphates, das ich in Zukunft der Kürze wegen als „reines Natriumsalz“ bezeichnen werde.

Es bildet sich ein starker, flockiger Niederschlag, der auch aus verdünnten Lösungen entsteht; derselbe wurde durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt und wie das Silbersalz getrocknet. In feuchtem Zustande mit Schwefelwasserstoff gesättigt, geht die Säure in Freiheit und liefert mit Eiweifs die Reaktion der Metaphosphorsäure. Das getrocknete Salz stellt ein amorphes, weifses Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich, in Säuren löslich ist und beim Schmelzen ein farbloses Glas bildet. Die Anlasyse wurde in derselben Weise, wie vorhin, vorgenommen uud lieferte folgende Resultate:

V.	1.2068 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.6217 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3972 g P_2O_5 = 32.91 %	1.
	0.9950 g $PbSO_4$ = 0.7313 g PbO = 60.59 %	1.17
VI.	0.8159 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.4219 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2695 g P_2O_5 = 33.04 %	1.
	0.6324 g $PbSO_4$ = 0.4648 g PbO = 56.96 %	1.09

	Berechnet für wasserfreies $Pb_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet. V.	VI.
% P_2O_5	39.01	35.20	36.71
% PbO	60.99	64.80	63.29

Der zu hoch gefundene Gehalt an Bleioxyd läfst sich wiederum durch eine Verunreinigung, veranlafst durch überschüssiges Bleinitrat, erklären. Leider sind diese Fehler nicht zu vermeiden, da ein Überschufs an Metallsalz wegen der Löslichkeit der Salze im Natriumhexametaphosphat vorhanden sein mufs, und da andererseits dieser Überschufs durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; die gefundenen Verhältniszahlen von Säure zu Base 1:1.17 und 1:1.09 sprechen für Hexametaphosphat.

Hexametaphosphorsaures Kupferoxyd.

Unter den Niederschlägen, welche Rose aus den Lösungen von Grahamschem Salz und Metalloxyden erhalten hat, befindet sich auch ein Kupferoxydsalz. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe durch Vermischen einer Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen Natriumsalzes und einer Lösung von Kupferchlorid zu

erhalten. Dagegen bildete sich beim Kochen dieser Lösung ein hellgrüner Niederschlag, welcher filtriert und getrocknet wurde.

Zur Analyse wurde das so gewonnene hellgrüne Salz in Salpetersäure gelöst, das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen und die Phosphorsäure, wie gewöhnlich, bestimmt.

I.	0.2107 g Substanz ergaben:	Verhältnis
0.1284 g	$Mg_2P_2O_7 = 0.08204$ g $P_2O_5 = 38.94\%$	1.
0.0706 g	Cu (CuO) = 42.00 %	1.94

Das Verhältnis 1:1.94 kennzeichnet deutlich das Vorhandensein von Pyrophosphat. Das in der Kälte lösliche Metaphosphat ist also in der Wärme, analog dem Bleisalz, in unlösliches Pyrophosphat übergegangen.

Während alle Versuche, das Kupferhexametaphosphat vom Phosphorsalz aus darzustellen, erfolglos blieben, gelang es mir später, dasselbe aus einer Lösung des reinen Natriumsalzes mit einer gesättigten Lösung von Kupferchlorid zu erhalten. Aber das Salz ist in dem geringsten Überschufs von Natriumsalz oder freier Säure ebenso in Wasser so leicht löslich, dafs es auch bei ganz reinem Ausgangsmaterial ungemein schwer ist, eine gröfsere Menge desselben darzustellen. Bei Anwendung einer Lösung von $CuSO_4$ entstand es nicht, wie überhaupt die Sulfate sich nicht zur Darstellung von Hexametaphosphaten eignen. Das mit Beobachtung obiger Vorsichtsmafsregeln gewonnene Salz entsteht in Form einer dicken, milchigen Trübung von hellgrüner Färbung; aus dieser setzt sich nach einigem Stehen am Boden des Gefäfses ein dickflüssiges Öl von hellblauer Farbe ab, das schnell von der obenstehenden Flüssigkeit getrennt werden mufs, da es sich sonst in derselben auflöst. Dieses Öl trocknet, auf einer Glasplatte ausgegossen, langsam zu einer klebrigen blauen Masse, welche nach einiger Zeit zu einem spröden, durchsichtigen, schön hellblauen Glase erstarrt. Dasselbe wird pulverisiert und bei 100° getrocknet, bleibt aber selbst dann noch feucht und klebrig; es ist jetzt in Wasser viel weniger, in Säuren dagegen leicht löslich. Die Ausbeute war leider infolge der grofsen Löslichkeit des frisch bereiteten Salzes in Wasser eine sehr geringe. Ein Versuch, aus der vom Cu-Salz abgegossenen Flüssigkeit mit Alkohol weiteres Salz abzuscheiden, lieferte zwar eine starke Abscheidung, die sich in ähnlicher Weise, wie die eben beschriebene, verhielt, wahrscheinlich bestand dieselbe aber aus einem Natrium-Kupferdoppelsalz (s. Anal. III).

II.	0.1066 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.0786 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.5022 g P_2O_5 = 47.10%	1.
	0.0208 g Cu = (CuO) 24.46%	0.94

III.	0.2296 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.1933 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1235 g P_2O_5 = 53.79%	1.
	0.0448 g Cu = (CuO) 24.47%	0.82

	Berechnet für wasserfreies $Cu_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet	
		II	III
% P_2O_5	64.26	65.82	68.75
„ CuO	35.74	34.18	31.25

Das Ergebnis der Analyse II mit dem zwischen Säure und Base ermittelten Verhältnis 1 : 0.94 kommt dem theoretischen 1 : 1 so nahe, dafs an dem Vorhandensein des einfachen Kupferhexametaphosphates kein Zweifel herrschen kann, zumal da die durch Schwefelwasserstoff aus dem frisch bereiteten Salze frei gemachte Säure Eiweifs zum Gerinnen bringt. Das durch Alkohol ausgeschiedene Salz dagegen (Analyse III) dürfte ein Doppelsalz sein.

Hexametaphosphorsaures Baryumoxyd.

Das Baryumsalz zeigt manche Ähnlichkeiten mit dem Bleisalz, indem es auch schon aus sehr verdünnten Lösungen als voluminöser weifser Niederschlag ausfällt, der nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Trockenofen bei 100° getrocknet wurde. Er bildet ebenfalls eine amorphe, weifse Masse; diese ist aber zum Unterschiede vom Bleisalze erst durch starkes Erhitzen im Platintiegel zu einem farblosen Glase schmelzbar. Diese Eigenschaften kamen auch dem zuerst aus Phosphorsalz dargestellten Salze zu, dasselbe zeigte aber nach der Analyse wieder die Zusammensetzung eines Tetraphosphates. Es wurde zum Zwecke der Untersuchung in Salzsäure gelöst, und das Baryum als Baryumsulfat, die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

I.	0.9539 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.4255 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2791 g P_2O_5 = 28.50%	1.
	0.6701 g $BaSO_4$ = 0.4395 „ BaO = 46.07%	1.5

	Berechnet für wasserfreies $Ba_3P_4O_{13}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet
% P_2O_5	38.22	38.21
„ BaO	61.78	61.79

Das reine Baryumhexametaphosphat dagegen, von dem ich mehrere Präparate aus reinem Natriumsalz und einer Lösung von

überschüssigem Baryumchlorid herstellte, lieferte analytisch folgende Zahlen:

II.	0.9684 g Substanz ergaben.	Verhältnis
	0.6767 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.43308 g P_2O_5 = 44.70%	1.
	0.6877 g $BaSO_4$ = 0.4511 g BaO = 46.57%	0.97
III.	0.7511 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.4910 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3137 g P_2O_5 = 41.77%	1.
	0.5373 g $BaSO_4$ = 0.3524 g BaO = 46.92%	1.04
IV.	0.9292 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.6211 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3968 g P_2O_5 = 42.70%	1.
	0.6921 g $BaSO_4$ = 0.4540 g BaO = 48.83%	1.05

	Berechnet für wasserfreies $Ba_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet		
		II	III	IV
% P_2O_5	48.14	48.97	47.10	46.66
„ BaO	51.86	51.03	52.90	53.34

Die Formel $Ba_3P_6O_{18}$ verlangt also 51.86% BaO und 48.14% P_2O_5, während die mittleren Werte aus II und III 51.96% BaO und 48.04% P_2O_5 aufweisen.

Hexametaphosphorsaures Calcium.

Nachdem ich bei den bisher angeführten Salzen wohl zur Genüge den störenden Einfluſs eines unreinen Ausgangsmaterials und der Wärme auf die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen gezeigt habe, werde ich in Zukunft nur die aus reinem Natriumsalz dargestellten Salze erwähnen.

Das Calciumsalz gehört zu denjenigen Salzen, welche sich in ölartiger Form abscheiden. Beim Behandeln einer mäſsig konzentrierten Lösung von Calciumchlorid mit einer solchen von Natriumhexametaphosphat entsteht sofort eine dicke milchige Trübung, aus der sich bald eine gallertartige Masse zu Boden setzt. Dieselbe ist von so klebriger und zusammenhängender Konsistenz, daſs man sie mit einem Glasstabe aus der Flüssigkeit herausnehmen kann; die geringe Löslichkeit des Salzes in Wasser gestattet, daſs man es auf dem Uhrglase durch Besprengen mit Wasser reinigen kann, ohne dadurch groſse Verluste zu erhalten. Läſst man die klebrige Masse auf einer Glasplatte über konzentrierter H_2SO_4 stehen, so erstarrt sie erst nach sehr langer Zeit zu einem durchsichtigen, harten farblosen Glase. Im Ofen getrocknet, schrumpft sie zusammen zu einem schmutzig grauweiſsen Körper, der pulverisiert rein weiſs

ist. Das getrocknete Salz ist in Wasser fast gar nicht, dagegen in verdünnten Säuren leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen zu dem schon oben erwähnten farblosen, durchsichtigen Glase. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des bei 100° getrockneten Salzes in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt.

Dann wurde in dieser Lösung das Calcium im Mefskolben mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Oxalsäure von bekanntem Gehalt gefällt und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Teilen des Filtrats konnte alsdann der Überschufs an Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt und somit aus dem Verbrauch von Oxalsäure auf den Gehalt an Calcium geschlossen werden.

Die Phosphorsäure wurde in aliquoten Teilen des Filtrates in der bekannten Weise bestimmt.

I.	0.2355 g Substanz ergaben:		Verhältnis:
	0.2115 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1351 g P_2O_5	= 57.38 %	1.
	0.0576 g CaO	= 24.61 %	1.08
II.	0.1545 g Substanz ergaben:		Verhältnis:
	0.1325 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0846 g P_2O_5	= 54.80 %	1.
	0.0362 g CaO	= 23.44 %	1.08

Zu einer dritten Analyse wurden in zwei Proben desselben, bei 100° getrockneten Salzes Calciumoxyd und Phosphorsäure einzeln und unabhängig voneinander bestimmt.

III.	0.2271 g Substanz ergaben:		Verhältnis:
	0.1945 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1245 g P_2O_5	= 54.72 %	1.
	0.2479 g Substanz ergaben:		
	0.0559 g CaO	= 22.57 %	1.03

	Berechnet für wasserfreies $Ca_3P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:		
		I	II	III
% P_2O_5	71.72	69.99	70.04	70.79
% CaO	28.28	30.01	29.96	29.21

Hexametaphosphorsaures Strontiumoxyd

wurde durch Fällen einer überschüssigen Lösung von Strontiumnitrat mit Natriumhexametaphosphat gewonnen und fiel analog dem Baryumsalz als dicker, weifser, flockiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag aus, der ebenfalls nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Ofen bei 100° getrocknet wurde. Das Salz bildet nach dieser Behandlung ein blendend

weifses, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, beim Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt und sich in verdünnten Säuren löst.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Strontium als Sulfat und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

		Verhältnis:
I.	0.5762 g Substanz ergaben:	
	0.4478 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2853 g P_2O_5 = 49.52 %	1.
	0.4053 g $SrSO_4$ = 0.2281 g SrO = 39.60 %	1.09
II.	0.4378 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3443 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2385 g P_2O_5 = 50.25 %	1.
	0.2960 g $SrSO_4$ = 0.1664 g SrO = 38.06 %	1.03

	Berechnet für wasserfreies $Sr_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	57.89	55.57	56.90
% SrO	42.11	44.43	43.10

Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.

Beim Vermischen zweier genügend konzentrierter Lösungen von Mangansulfat und Natriumhexametaphosphat entsteht eine milchige, weifsrötliche Trübung, aus der sich nach längerem Stehen zuerst ölartige Tropfen absetzen, die sich schliefslich zu einer klebrigen, rosagefärbten Masse vereinigen. Dieselbe läfst sich nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit wie das Calciumsalz aus dem Glase herausheben und durch Abspritzen mit Wasser reinigen, wobei aber Vorsicht geboten ist, da das Salz in betreff seiner Löslichkeit zwischen dem Kupfer- und Kalksalz steht. Es trocknet an der Luft verhältnismäfsig schnell zu einem hübschen, hellrosafarbenen durchsichtigen Glase; beim Trocknen in der Wärme dagegen bildet es ein rötlichgraues Pulver, das sich auch nach dem Trocknen bei 100° noch feucht und klebrig anfühlt und zu Klumpen zusammenballt, solange es noch warm ist; in der Kälte wird es hart und spröde. In diesem Zustande ist das Salz in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Glühen schmilzt es zu einem schwach rötlich gefärbten, dem oben erwähnten, identischen Glase.

Die Bestimmung des Mangans bot einige Schwierigkeiten; ein Versuch, dasselbe auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, führte nur teilweise zum Ziele. In der schwefelsauren Lösung des Salzes trat nämlich sofort nach dem Durchleiten des Stromes eine intensiv

rote Färbung auf; und die sich ausscheidende Manganverbindung haftete nicht an den Wandungen der Platinschale. Diese Rotfärbung scheint durch die Anwesenheit von Metaphosphorsäure bedingt zu sein, denn sie erfolgt nicht, wenn man die Säure vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Orthophosphorsäure überführt oder sie durch Ausfällen mit Ammoniummolybdat entfernt. Aber auch dann ist die Bestimmung auf diesem Wege keine glatte, denn das Manganoxydhydrat haftet nicht, und es ist in der Flüssigkeit noch nach längerem Durchleiten des Stromes Mangan nachzuweisen. Nur in einem Falle habe ich eine solche Elektrolyse bis zur völligen Ausscheidung des Mangans zu Ende geführt, das nicht anhaftende Manganhydroxyd filtriert und durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt. (Analyse I.)

Um schneller zum Ziele zu gelangen, bestimmte ich in der zweiten Analyse das Mangan als Schwefelmangan, indem ich zuerst mit Ammoniak fällte, aufkochte und dann Schwefelwasserstoff einleitete; das Schwefelmangan führte ich dann in Mangansulfat über. Die Phosphorsäure wurde in beiden Fällen nach dem gewohnten Verfahren ermittelt, im zweiten Falle in einer besonderen Substanzprobe nach Abscheidung des Mn.

		Verhältnis:
I.	0.1470 g Substanz ergaben:	
	0.1148 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.07335 g P_2O_5 = 49.89 %	1.
	0.0294 g Mn = (MnO) 25.86 %	1.03
II.	0.1320 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1087 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0694 g P_2O_5 = 52.61 %	1.
	0.6513 g Substanz ergaben:	
	0.3685 g $MnSO_4$ = 0.1728 g MnO = 26.54 %	1.

	Berechnet für wasserfreies $Mn_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:	
		I.	II.
% P_2O_5	66.67	65.85	66.47
% MnO	33.33	34.15	33.53

Hexametaphosphorsaures Eisenoxydul.

Zur Darstellung dieses Salzes sind einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich, da dasselbe, ähnlich dem Kupfersalz, im frisch gefällten Zustande sowohl in Wasser, wie auch in der geringsten Spur von freier Säure und im Überschufs vom Natriumsalz leicht löslich ist. Mit Eisenoxydulsulfat entstand keine Fällung; zur Darstellung verwandte ich eine Lösung von Eisenchlorür, die ich durch Auflösen von Eisen im Überschufs in Salzsäure derart gewonnen hatte, dafs

dieselbe sowohl gesättigt als auch ohne jede Spur freier Säure war. Zu der so erhaltenen Flüssigkeit fügte ich tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumhexametaphosphat, und erhielt so eine starke, bleibende Trübung, während dieselbe bei Nichtanwendung dieser Vorsichtsmafsregeln sofort wieder verschwindet. Aus derselben setzte sich eine rotbraun gefärbte, ölartige Masse zu Boden, die an der Luft wieder nur sehr langsam zu einem bräunlichen Glase erstarrte, und beim Trocknen im Ofen zu einer dunkelbraunen Masse einschrumpfte, die nach dem Zerreiben ein grauschwarzes Pulver darbot. Dasselbe schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einem, dem schon erwähnten, ähnlichen Glase und ist sehr hygroskopisch, indem es sich, wie das Mangan- und Quecksilbersalz, nach dem Trocknen noch feucht und klebrig zu Klumpen zusammenballt; der Wassergehalt schwankte infolgedessen beträchtlich und bewirkte, dafs die für Eisenoxydul und Phosphorsäure in den einzelnen Analysen gefundenen Zahlen wesentlich voneinander abwichen, wohingegen das stetig bleibende Verhältnis von Säure zur Base zur Genüge das Vorhandensein von Hexametaphosphat bewies. Der Gehalt an Eisenoxydul wurde durch Titration, derjenige an Phosphorsäure nach gewohnter Weise ermittelt.

I.	0.3753 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2953 g $Mg_2P_2O_7 = 0.18869$ g $P_2O_5 = 50.28\%$	1.
	0.3795 g Substanz ergaben:	
	0.0811 g Fe (FeO) = 27.47%	1.07.
II.	0.2532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2275 g $Mg_2P_2O_7 = 0.1453$ g $P_2O_5 = 57.41\%$	1.
	0.3983 g Substanz ergaben:	
	0.1188 g Fe (FeO) = 29.85%	1.02.

	Berechnet für wasserfreies $Fe_3P_6O_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	66.36	64.67	65.79
% FeO.	33.64	35.33	34.21

Meine Versuche, ein Eisenoxydmetaphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat. Beim Vermischen von Lösungen von Eisenchlorid und Natriumhexametaphosphat entstand zunächst kein Niederschlag, sondern erst nach kurzem Stehen bildete sich derselbe und nahm in kurzer Zeit so an Stärke zu, dafs der ganze Inhalt des Gefäfses binnen kurzem eine dicke, flockige Masse bildete, die beim Umkehren nicht hinauslief. Schon diese Entstehungsweise stimmte nicht mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Bildung der übrigen Hexametaphosphate gemacht hatte, und die Analyse

bestätigte diese Unregelmäfsigkeit, indem sie das Vorhandensein von Eisenpyrophosphat ohne Zweifel nachwies.

Hexametaphosphorsaures Nickeloxyd.

Dies Salz möchte ich seiner grofsen Ähnlichkeit mit dem Kupfer- und Eisensalz wegen nicht unerwähnt lassen, da eben diese Ähnlichkeit und seine analoge Entstehungsweise es als Hexametaphosphat charakterisieren. Durch die Analyse seine Zusammensetzung als solches zu beweisen, war mir leider nicht möglich, da es infolge seiner äufserst leichten Löslichkeit nur in minimalen Mengen zu erhalten ist; ich stellte es aus dem reinen Natriumsalz und einer gesättigten Lösung von Nickelchlorid dar, die ich durch Auflösen von überschüssigem Nickelkarbonat in wenig Salzsäure erhalten hatte. Es bildet eine hellgrüne, gallertartige Masse, die beim Trocknen an der Luft, sowie bei gemäfsigter Temperatur im Ofen zu einem schönen, durchsichtigen, klaren Glase von hellgrüner Farbe erstarrt, das, zerrieben, ein gleich gefärbtes Pulver bildet; in diesem Zustande ist es in Wasser viel unlöslicher. Bevor sich die gallertartige Abscheidung aus der Trübung abgesetzt hat, ist bereits der gröfste Teil derselben schon wieder gelöst. Auf Zusatz von Alkohol findet eine sehr reichliche Abscheidung statt; aber die Zusammensetzung dieser Verbindung liefs auf ein Doppelsalz schliefsen.

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul

fällt schon aus verdünnten Lösungen als dicker, flockiger, weifser Niederschlag aus, wenn man langsam eine Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium in eine solche von Quecksilberoxydulnitrat fliefsen läfst. Derselbe wurde filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Porzellan und bei 100° im Ofen getrocknet und bildete nun ein schweres, graues Pulver, das in Wasser unlöslich und in Säuren nur sehr schwer löslich ist. Zum Zweck der Analyse wurde eine kleine Menge des Salzes in wenig Schwefelsäure gelöst, das Quecksilber elektrolytisch und die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Im ersten Präparate (Analyse I.) wurde die Phosphorsäure nach Abscheidung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber in einer besonderen Portion, im zweiten Präparate nach elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers in derselben Substanz bestimmt.

		Verhältnis
I.	0.3590 g Substanz ergaben:	
	0.1068 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0682 g P_2O_5 = 19.01%	1.
	0.1342 g Substanz ergaben:	
	0.0814 g Hg = (Hg_2O) 63.07%	1.11

II. 0.1355 g Substanz ergaben: Verhältnis

0.0428 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2734 g P_2O_5 = 20.11% | 1.

0.0854 g Hg (Hg_2O) = 65.54% | 1.11

0.1393 g Subst. ergaben 0.0878 g Hg (Hg_2O) = 65.55% | 1.11

	Berechnet für wasserfreies $Hg_6P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	25.45	23.16	23.49
% Hg_2O	74.55	76.84	76.51

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxyd.

Während alle Versuche, ein hexametaphosphorsaures Eisenoxyd darzustellen, zu dem betreffenden Pyrophosphat führten, gelang es mir, beim Fällen von Quecksilberoxydnitrat mit reinem Natriumsalz auch das Quecksilberoxydsalz der Hexametaphosphorsäure zu erhalten, während allerdings bei der geringsten Verunreinigung sich auch pyrophosphorsaures Salz bildete. Letzteres fiel als flockiger Niederschlag aus, dagegen setzte sich das Metaphosphat in ähnlicher Weise wie das Kalk- und Mangansalz als ölige Masse zu Boden und erstarrte nach dem Trocknen an der Luft zu einem farblosen, durchsichtigen Glase. Dasselbe wurde zerrieben und bei 100° getrocknet, blieb aber auch dann noch feucht und klebrig, eine Eigenschaft, die schon bei einer ganzen Reihe von Salzen erwähnt wurde. In frisch gefälltem Zustande ist das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich, in trockenem dagegen ist es in Wasser wenig, aber in Säuren weit leichter als das Oxydulsalz löslich. Zur Analyse wurde das Salz in wenig Schwefelsäure gelöst, und die Bestimmungen wurden in derselben Weise wie beim vorigen Salz ausgeführt.

I. 0.3483 g Substanz ergaben: Verhältnis

0.1987 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1269 g P_2O_5 = 36.45% | 1.

0.1686 g Hg = (HgO) 52.71% | 0.95

II. 0.3478 g Substanz ergaben: Verhältnis

0.1945 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1242 g P_2O_5 = 35.73% | 1.

0.1711 g Hg (HgO) = 53.12% | 0.98

	Berechnet für wasserfreies $Hg_3P_6O_{18}$:	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet: I.	II.
% P_2O_5	39.67	40.88	40.20
% HgO	60.23	59.12	59.80

Der Übersicht halber stelle ich die von mir dargestellten Salze der Hexametaphosphorsäure hier nochmals zusammen:

I. Salze in Gestalt flockiger Niederschläge:

1. $Ag_6P_6O_{18}$,
2. $Pb_3P_6O_{18}$,
3. $Ba_3P_6O_{18}$,
4. $Sr_3P_6O_{18}$,
5. $Hg_6P_6O_{18}$.

II. Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidung:

6. $Cu_3P_6O_{18}$,
7. $Ca_3P_6O_{18}$,
8. $Mn_3P_6O_{18}$,
9. $Fe_3P_6O_{18}$,
10. $Ni_3P_6O_{18}$,
11. $Hg_3P_6O_{18}$.

Aufser diesen Salzen lassen sich jedenfalls noch eine ganze Reihe einfacher und Doppelsalze darstellen, zu deren Bearbeitung mir jetzt die Zeit mangelt. Durch obige Ausführungen aber hoffe ich die Existenzfähigkeit auch dieser sechsten Modifikation der Metaphosphorsäure, welche bisher nur in ihren Natrium- und Silbersalz bekannt war, an einigen weiteren Beispielen bewiesen, und über das Wesen ihrer Verbindungen einige Aufklärungen geschaffen zu haben.

Vorstehende Arbeit wurde im Winter-Semester 1891—92 im anorganischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg angefertigt.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, um meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Rüdorff, sowie Herrn Prof. Dr. von Knorre für das mir bewiesene Wohlwollen und die mir stets und in reichem Maasse zu teil gewordene Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Alle chemischen Reaktionen folgen in ihrem Verlaufe dem Gesetze von der gröfsten Wärmeentwickelung.

II.

Die Annahme molekularer Verbindungen diente nur als Stütze für die Hypothese der konstanten Valenz und wird durch die Annahme der variablen Valenz entbehrlich.

III.

Der Isomorphismus ist kein sicheres Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

VITA.

Natus sum, Hugo Luedert, Riepenburgiensis, anno huius saeculi LXIII die V. mensis Julii patre Julio, quem morte mihi ereptum valde lugeo, matre Sofia e gente Schwerdtfeger, quam superstitem magnopere laetor.

Fidei addictus sum evangelicae. Primis litterarum elementis domi imbutus, gymnasia q. d. realia frequentavi, primum Segebergiense, deinde Lubecense, quod dicitur Catharineum. Hic maturitatis adeptus testimonium, in universitatibus Monacensi et Berolinensi et in polytechnico Charlottenburgiensi per semestria duodecim studiis me dedi philosophicis, physicis, praecipue chemicis.

Scholis et exercitationibus interfui virorum illustrissimorum v. Bayer, Dilthey, Freund, v. Knorre, Kundt, Liebermann, Lommel, Paalzow, v. Pechmann, Rüdorff, Weber, Weeren, Witt.

Quibus omnibus praeceptoribus, optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.